炭素繊維強化プラスチックへの電気めっきとめっき層の特性*

高 戸 範 夫** 前 田 修** 山 田 典 義***

Electroplating on Plastic Material Reinforced with Carbon-Fibers
and Properties of the Plated Layer

by

Norio TAKATO, Osamu MAEDA and Noriyoshi YAMADA

(Ibaraki Electrical Communication Laboratory, N. T. T., Ibaraki)

Carbon-fiber reinforced plastics which have been used as strong and high elastic modulus materials for light-weight structures can be utilized in new areas by coating a metal on their surface.

A copper electroplating method was examined for the metal coating, since the electric conductivity of carbon-fibers in the composite materials appeared to be good enough for this purpose.

The results obtained for the epoxide resin reinforced anisotropically with about 60 vol % continuous carbon-fibers are as follows :

(1) Carbon-fiber reinforced plastics can be electroplated with copper under the almost same condition for usual metals in copper sulfate or copper pyrophosphate bath. The deposition of initial grains of copper occurs on carbon-fibers at the surface of the reinforced plastics. A certain thickness of the electroplated layer is necessary for covering the whole surface of the reinforced plastics.

(2) The adhesive force of the electroplated layer increases with increasing roughness of the substrate surface. In copper sulfate bath, a large adhesive force is obtained when the layer is electroplated at a low current density or at high temperatures. The smoothness of the electroplated surface decreases under the condition that a large adhesive force is obtained.

(3) The adhesive force increases extremely without a large increase of roughness of the plated surface by the chemical pretreatment such as immersing the substrate in conc. sulfuric acid or chromic acid mixture. The increase of adhesive force is due to the increase of surface area, activity and cleanness of carbon-fibers at the surface and to the anchor effect of penetrating sections of the plated layer.

(Received Mar. 19, 1976)

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチックは比重のわりに弾性率、強度が大きく、軽量高剛性が要求される構造物に利用されているが、表面に金属被膜を形成し、高い導電性、表面硬度などを付与すると、適用領域や使用限界を拡大しうるものと思われる。炭素繊維の表面に金属をめ¹⁾っきすることは種々行われており、いくつかの特許がある²⁾ほか、炭素繊維強化金属の製造の一方法として利用した例もある³⁾。また、炭素繊維混合プラスチックについては無電解めっきによる銅めっきを行い、その密着力などを検討した報告がある。

一般に、プラスチックの金属被覆には無電解めっき、真空蒸着などの方法が用いられるが、炭素繊維強化プラスチックでは、炭素繊維に導電性があるので、無電解めっきで用いるような複雑な前処理工程を必要としない電気めっきが利用できると考えられる。

本研究では、導電性物質と絶縁体で構成された複合材料におけるめっきの成長機構の解明と、炭素繊維強化プラスチック表面への金属被膜形成技術の確立を目的として、一方向強化炭素繊維エポキシ樹脂複合材料をとりあげ、一般の金属材料の場合と同様の電気めっき方法で銅めっきを行い、炭素繊維強化プラスチックに対する電気めっきの可能性を確認するとともに、めっき層の成長過程を明らかにし、めっき表面の平滑性およびめっき層の密着性を向上させるためのめっき条件、前処理方法などについて知見を得ることができた。

* 原稿受理 昭和51年3月19日

** 日本電信電話公社茨城電気通信研究所 茨城県那珂郡東海村

*** 正 会 員 日本電信電話公社茨城電気通信研究所

茨城県那珂郡東海村

2 実 験

2・1 試験片

試験片は寸法 $150 \times 16 \times 2(\text{mm})$ の、長さ方向に炭素繊維を配列したエポキシ樹脂で、 $300 \times 300 \times 2(\text{mm})$ に成形した板から切出した。繊維含有量は約 60 vol% である。板の成形にはプリプレグ（東レ製トレカ S201）^{*1} を用い、 $300 \times 300(\text{mm})$ に切ったプリプレグシートを 8 枚重ね、 10 kg/cm^2 以下の圧力で、 160°C 、10 min 予熱した後、 180°C に 2 hr 保持して完全硬化させた。試験片は表面の樹脂層を研磨して除去した後、次の前処理を行い、めっき実験に供した。

2・2 試験片（めっき素地）表面の前処理

めっきの前処理として機械的研磨および化学的処理を行い、試験片（めっき素地）の表面状態を調整した。

機械的研磨は表面粗さの調整で、 $\#80 \sim \#800$ の 7 種類のエメリーペーパーを用い、表面粗さの異なる試験片を作製した。研磨方向は繊維方向、繊維方向と直角、および両者の併用の 3 種類とした。 $\#280$ のエメリーペーパーで研磨した試験片の一部には次の処理剤を用い、液温と浸せき時間を変えた化学的処理を施した。

- (1) 無電解めっき用有機溶剤系前処理剤（アセトン 1000 ml、ハイドロキノ 100 g、ピロカテコール 25 g の混合溶液）
- (2) 濃硝酸（12 規定）
- (3) クロム酸混液（重クロム酸カリウム 15 g、硫酸 100 ml、水 50 ml）
- (4) 濃硫酸（36 規定）

2・3 電気めっき方法

めっき（銅めっき）は Fig.1 に示すような装置を用いて行った。電極間距離は約 60 mm で、陽極の面積は試験片面積の 3～4 倍である。めっき浴は酸性単

Fig. 1. Apparatus for electroplating.

*1 東レ技術資料によれば、プリプレグに使用している炭素繊維はトレカ T200A で、その電気伝導率は $5.6 \times 10^4 \text{ mho/m}$ である。

Table I. Bath for copper electroplating.

	Copper sulfate bath	Copper pyrophosphate bath
Composition	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 94 g/l
	H_2SO_4 50 g/l	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 340 g/l
		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a little
		Aqua ammonia 25 ml/l
Content of Cu^{2+}	64 g/l	34 g/l
pH	0.0	8.5

純塩浴の硫酸銅浴とアルカリ性錯塩浴のピロリン酸銅浴を使用した。両浴の組成と特性を Table I に示す。実験は浴温度と電流密度を変えて行った。また平均めっき厚さが一定 ($34 \mu\text{m}$) になるようにめっき時間を調整した。

2・4 めっき層の特性の測定

めっき層の特性として表面の平滑度およびめっき層と素地の間の密着力を測定した。

平滑度の測定は表面粗さ計（小坂研究所 SE3 型）を用い、走査方向を繊維に直角とし、走査速度 2 mm/min で、 0.8 mm 以上の長周期のうねりの影響はカットするようにして行った。

密着力の測定は幅 10 mm の条帯ハク離試験と^{*2}し、引張試験機（インストロン TFCM 型）を用いて、ピール角度 180° 、引張速度 50 mm/min で行った。なお 10 mm 幅の条帯を得るには、めっき表面に幅 10 mm のポリエステルテープを貼り、塩化第 2 鉄水溶液に浸せきして他の部分を溶解する方法を用いた。

2・5 めっき状態の観察

めっき表面および断面の観察を走査型電子顕微鏡（日立-明石 MSM-4 型）を用いて行った。

3 結果および考察

3・1 めっきの成長過程および被覆状態

めっき開始直後から $30 \mu\text{m}$ 以上の厚さの層が形成されるまでの試験片表面の状態を Fig.2 に示す。硫酸銅浴、浴温度 25°C 、電流密度 2.5 A/dm^2 の条件で、めっき開始 10 sec 後には試験片表面に露出している炭素繊維に数 μm 径の銅粒子が多数みられ、2 min 後には炭素繊維のほぼ全面が銅で覆われる。その後めっき層は厚さを増すとともに、樹脂部分の上にも広がり、10 min 後、厚さが $5 \mu\text{m}$ 程度になると、境界線がみえるものの、試験片全面が被覆される。境界線はめっき層の厚さが増加するにつれて消え、めっき層の特性を測定した厚さ $30 \mu\text{m}$ 以上では完全に均一なめっき面になっている。

*2 JIS C6481 印刷回路用銅張積層板試験方法の試験項目である条帯ハク離試験に準拠し、ピール角度のみ 180° とした。

Fig. 2. Surface of electroplated specimen (average roughness of substrate: $0.4\sim0.5\ \mu\text{m}$, copper sulfate bath, 25°C , $2.5\ \text{A/dm}^2$).

このように複合材料の表面に炭素繊維が中心間隔 $10\sim20\ \mu\text{m}$ で露出していれば、めっき核の発生は繊維上に限られていても、めっき核の成長とともに、樹脂部分も被覆されるようになるので、素地の導電率が一般の金属ほど小さくなく（ $2\sim3$ ケタ小さい）、また、導電性物質と絶縁性物質の複合体であるにもかかわらず、炭素繊維強化プラスチックは金属材料と全く同様の方法、条件で電気めっきが可能である。

3・2 めっき表面の平滑度^{*3}

めっき表面の表面平均粗さと電流密度、めっき浴温度、素地の表面平均粗さの関係をそれぞれ Figs. 3~5 に示す。

表面平均粗さに対する電流密度および浴温度の影響は硫酸銅浴とピロリン酸銅浴で逆の傾向を示し、めっき表面を平滑にするには、硫酸銅浴では高い電流密度（浴温度 25°C の場合、 $2\ \text{A/dm}^2$ 以上）、低い浴温度（電流密度 $2.5\ \text{A/dm}^2$ の場合、 35°C 以下）に、ピロリン酸銅浴では低い電流密度（浴温度 55°C の場合、 $3\ \text{A/dm}^2$ 以下）、高い浴温度（電流密度 $2.5\ \text{A/dm}^2$ の場合、 40°C 以上）にする必要がある。このようなめっき条件⁴⁾は金属材料の一般的な銅めっきの条件、すなわち硫酸銅浴では電流密度 $1\sim10\ \text{A/dm}^2$ 、浴温度 $20\sim50^\circ\text{C}$ （高

Fig. 3. Roughness of plated surface.

Fig. 4. Roughness of plated surface (current density: $2.5\ \text{A/dm}^2$).

*3 中心線平均粗さ（積分値表示）。凸部の最高値と凹部の最低値の差は表面平均粗さの値の3倍程度である。

Fig. 5. Roughness of plated surface (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm²).

電流密度, 低浴温度), ピロリン酸銅浴では電流密度 0.5~4.5 A/dm², 浴温度 50~70°C (低電流密度, 高浴温度) と一致する。

めっき表面の表面平均粗さは素地の表面平均粗さとともに増加するが, 素地の表面粗さと等しい程度から約30%粗い程度の範囲である。素地表面を機械的に研摩するときの研摩方向の影響は認められなかった。

3・3 めっき層の密着力

めっき層の密着力と電流密度, めっき浴温度の関係を Figs. 6, 7 に示す。

めっき層の密着力はピロリン酸銅浴の場合, 電流密度, 浴温度と無関係に 10 g/cm 以下 (素地の表面平均粗さ 0.4~0.5 μm のとき) の非常に小さい値であった。硫酸銅浴の場合は電流密度に反比例し, 浴温度に比例して密着力が大きくなる。硫酸銅浴のこのような低電流密度, 高温浴の条件では, 繊維単独の場合にも認められたことであるが, めっきの結晶核の発生速度より結晶粒の成長速度の方が大きく, 結晶粒が粗大になる。密着力の小さいピロリン酸銅浴では結晶粒は小さく, 結晶粒が粗大になるほど密着力が大きくなることがわかった。そのため密着力を大きくするめ

Fig. 6. Adhesive force of plated layer (average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

Fig. 7. Adhesive force of plated layer (current density: 2.5 A/dm², average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

Fig. 8. Adhesive force of plated layer (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm²).

き条件はめっき表面が粗くなる条件と一致してしまう。

密着力は素地の表面粗さを増すことによって, Fig. 8 に示すように大きくすることができる。これは素地表面の凹凸を大きくすることにより素地の表面積が増し, めっき層と素地の界面の面積が大きくなるためと考えられる。素地の表面粗さが同程度のとき, 機械的研摩を炭素繊維の配列方向と直角に行うと密着力が大きくなるのは, 直角方向の研摩が露出している繊維の表面積を増すことになるからであると思われる。素地表面の粗化による密着力の向上も, めっき条件による場合と同様, めっき表面の粗化をもたらす。

3・4 化学的処理による密着力の向上

めっき層の密着力はめっき条件のくふうと素地表面の機械的粗化により大きくすることができるが, このような方法ではたかだか 60 g/cm 程度までの向上にすぎず, しかも同時にめっき表面の粗化を伴うので, 表面を平滑に保ったまま密着力を飛躍的に大きくするには別の手法を用いる必要がある。密着力はおもにめっき層と素地の炭素繊維の結合力によるものであるから, 密着力の向上方法として炭素繊維表面を活性化することと炭素繊維の露出表面積を増すことが考えられる。

無電解めっき用有機溶剤系前処理剤を用い, 21°C で浸せきの処理時間を変えたときのめっき層の密着力と

Fig. 9. Effects of treatment of substrate with an organic agent (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm², average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

表面平均粗さを Fig. 9 に示す。密着力および表面粗さに変化がなく、この有機溶剤による処理の効果は認められない。

クロム酸混液を用い、温度21°C一定で処理時間を変えた場合のめっき層の密着力と表面平均粗さを Fig. 10 に、処理時間 10 min 一定で処理温度を変えた場合の結果を Fig. 11 に示す。温度21°C一定の場合、処理時間を長くしていくと素地の表面粗さがやや増すが、めっきの表面平均粗さはやや減少し、素地表面よりも平滑になる。めっき層の密着力は処理時間とともに増大し、21°C、20 min の処理により、未処理の場合の約4倍になる。また処理温度を高くするほど素地の表

Fig. 10. Effects of treatment of substrate with chromic acid mixture (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm², average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

Fig. 11. Effects of treatment of substrate with chromic acid mixture (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm², average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

面粗さが増し、めっきの表面平均粗さも増すが、Fig. 11 に示した処理時間 10 min ではめっき表面の方が平滑である。めっき層の密着力は Fig. 11 に示しためっき条件で 200 g/cm になり、機械的な素地表面の粗化に比べると、めっき表面の平滑性をあまり損わずに密着力を大きくすることができる。

素地表面の初期の粗さとめっき条件を一定にして、化学的処理の効果を比較した結果を Fig. 12 に示す。濃硫酸やクロム酸混液による簡単な処理で密着力を1ケタ以上大きくすることができる。前述のように、硫酸銅浴を用いるめっきでは浴温度を高くすると密着力が大きくなったが、これは浴組成が硫酸酸性になっているので、めっき開始前に素地が化学的処理を受けた状態になり、その影響が加わっているのではないかと考えられる。また、Fig. 6 のように電流密度を小さくして密着力を大きくするなど、化学的処理後もめっき条件による密着力の向上が可能と考えられ、実際に、濃硫酸処理では電流密度をやや小さくして約700g/cm³の密着力が得られた。これは坂本の長さ3mmの炭素繊維を5~30部混合したエポキシ樹脂等の無電解めっきにおける密着力と同程度になっているので、複雑な前処理工程を必要としない電気めっきで無電解めっきと同程度の密着力が得られることがわかった。

化学的処理で密着力が大きくなる原因の一つはFig. 13に示すように、めっき層と炭素繊維の接触面積が増

Fig. 12. Effects of pre-treatment of substrate with chemical agents (copper sulfate bath, 25°C, 2.5 A/dm², average roughness of substrate: 0.4~0.5 μm).

Fig. 13. Cross section of electroplated specimen.

すからであると考えられる。Fig. 13 に示したクロム酸混液による処理の例では、素地表面に露出している炭素繊維の面積が増し、接触面積が約3倍になっている。密着力の増加は接触面積の増加よりも著しく、15倍になっているので、密着力の向上にはめっき層と繊維の間の接触面積が単に増加したという効果だけでなく、めっき層が繊維間に浸入していることによる投錨効果や繊維表面の清浄化(たとえば表面処理剤の除去)あるいは繊維表面の活性化によるめっき層と炭素繊維の化学結合力の増加などが影響していると考えられる。

4 結 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に金属の被覆を施す方法として、炭素繊維の導電性を利用した電気めっきをとりあげ、基本的な銅めっきのめっき条件とめっき層の特性について検討し、次の結論を得た。

(1) CFRP の銅めっきは硫酸銅浴、ピロリン酸銅浴を用いて、一般の金属材料と同様に行うことができる。めっき層の成長は、露出している炭素繊維表面にめっき核が発生することから始まり、繊維に付着した多数の核が発達して樹脂部分の表面を被覆するようになる。そのため、炭素繊維を密に配列した CFRP でも表面を完全に被覆するには $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 以上の厚さのめっき層を形成する必要がある。

(2) めっき層の密着力はピロリン酸銅浴を用いる場

合には非常に小さいが、硫酸銅浴で電流密度を小さくするか、あるいは浴温度を高くすればある程度大きくすることができる。また素地の表面を機械的に粗化しても密着力を大きくすることができる。しかし、密着力を大きくするためのこのようなめっき条件および粗化はめっき表面の平滑性を損う条件になる。

(3) CFRP を濃硫酸またはクロム酸混液に浸せし、素地表面の化学的処理を行うことにより、めっき表面の平滑性をあまり損うことなく、密着力を数 100g/cm に高めることができる。これは化学的処理による繊維の露出と表面の活性化、清浄化、露出に伴う繊維表面積の増加、投錨効果などの結果と考えられる。

(昭和50年10月8日 第19回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 特開昭48-18522真鍮で被覆した炭素繊維の製造方法；特開昭49-29239導電性繊維束の連続メッキ方法。
- 2) Howlett, B. W., D. C. Minty, and C. F. Old, International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, London 1971, Paper No. 14; 特公昭48-3939 繊維強化型金属複合材料の成形ならびに電着の方法と装置。
- 3) 坂本光雄, 電子材料, **10**, No. 5, 142 (1971).
- 4) 金属表面技術協会編, “電気メッキ技術” (1969) 朝倉書店など。